

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

SENSOR FOR DETECTING CONCENTRATION OF GAS

Patent Number: JP2147853
Publication date: 1990-06-06
Inventor(s): YAGI HIDEAKI; others: 01
Applicant(s): NGK SPARK PLUG CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2147853
Application Number: JP19880301908 19881129
Priority Number(s):
IPC Classification: G01N27/41
EC Classification:
Equivalents: JP2788640B2

Abstract

PURPOSE: To maintain a specified quantity of diffusion limitation and to obtain the oxygen sensor having a long life by partly exposing an electrode for energization which is coated with a gas diffusion preventive member and using this part as a gas diffusion control body.

CONSTITUTION: A porous alumina layer 14 is provided on an oxygen ion conductive plate 11 on a negative electrode 13 side so as to cover only a part of the electrode part 13a of the electrode 13 and a connecting part 13b. Further, the porous layer 14 is covered with a glaze layer 15 coated with glass together with a part of the electrode part 13a and the connecting part 13b to prevent the contact of a gas to be measured with the electrode part 13a. The electrode part 13a of the electrode 13 is, therefore, isolated from the gas to be measured and the connecting part 13b is exposed from the glaze layer 15. The connecting part 13b between the end of the glaze layer 15 and the oxygen ion conductive plate 11 is, therefore, used eventually commonly as the gas diffusion control body for controlling the quantity of oxygen diffusion and the quantity of steam diffusion when a voltage is impressed to the respective electrodes 12, 13.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-147853

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)6月6日

G 01 N 27/41

7363-2G G 01 N 27/46 3 2 5 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑮ 発明の名称 気体濃度検出用センサ

⑯ 特 願 昭63-301908

⑰ 出 願 昭63(1988)11月29日

⑱ 発 明 者 八 木 秀 明 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

⑲ 発 明 者 堀 井 克 彦 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

⑳ 出 願 人 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号

㉑ 代 理 人 弁理士 石黒 健二

明 細 書

1. 発明の名称

気体濃度検出用センサ

2. 特許請求の範囲

1) 多孔質体からなる膜状の一对の電極が、酸素イオン導電性を有する固体電解質の表面に密着して設けられ、前記電極間に電圧が印加される気体濃度検出用センサにおいて、

前記電極の一方は、該電極と一体に設けられた通電用電極を有し、該通電用電極の一部を露出して該通電用電極とともに気体拡散防止部材によって覆われ、前記通電用電極を気体拡散制御手段とすることを特徴とする気体濃度検出用センサ。

2) 前記一对の電極は、前記固体電解質の同一面に間隔をおいて設けられたことを特徴とする請求項1記載の気体濃度検出用センサ。

3) 前記一对の電極は、前記固体電解質の対向する面にそれぞれ設けられたことを特徴とする請求項1記載の気体濃度検出用センサ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、酸素イオン導電性の固体電解質の表面に電極を設け、拡散制限によって被測定気体中の主に酸素濃度を測定するための気体濃度検出用センサ(以下「酸素センサ」とする)に関し、特に、温度変化に応じて変化する限界電流値に基づいて濃度測定を行う場合に用いて効果的である。

〔従来の技術〕

気体中の酸素濃度を測定するために、酸素イオン導電性の固体電解質30の表面に白金等の多孔質からなる厚膜状または薄膜状の一对の電極31、32を設け、電極間に電圧を印加して、電流値に基づいて酸素濃度を検出するための酸素センサとしては、第9図に示すように、微小径の酸素拡散孔33を備える両体34で陰極となる一方の電極32を覆って、両体34の内側に空隙部35を形成したものと、第10図に示すように、前記酸素拡散孔33を備えた両体34に代えて、多孔質体からなる両体36で一方の電極32を覆って両体

36自体を酸素拡散制御体としたものがある。

また、酸素センサを利用した湿度測定方法としては、酸素センサに電圧を印加したとき、第5図に示すように、被測定気体中の酸素濃度に応じた拡散制限電流値 I_{L1} が得られる電圧より、さらに印加電圧を高くすることによって、被測定気体中の水蒸気の分解によって再び拡散制限を受け、水分濃度に応じた拡散制限電流値 I_{L2} が得られることから、各拡散制限電流値 I_{L1} 、 I_{L2} に基づいて湿度を求める方法が提案されている(特開昭62-150151号公報、特開昭62-150152号公報)。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、これらの酸素センサを量産する場合、前者のものにおいては固体34に設ける酸素拡散孔33の径を、後者のものにおいては酸素拡散制御体としての固体36自体を、それぞれ一定の精度で製造することが困難であるため、酸素拡散制御体としてのばらつきが生じ、拡散制限量を一定にできない。従って、酸素が拡散制限されときの電流値を一定にすることができない。

有し、該通電用電極の一部を露出して該通電用電極とともに気体拡散防止部材によって覆われ、前記通電用電極を気体拡散制限手段とすることを技術的手段とする。

また、前記一対の電極を、前記固体電解質の同一面に間隔をおいて設けるとよい。

あるいは、前記一対の電極を、前記固体電解質の対向する面にそれぞれ設けることもできる。

〔作用〕

本発明の気体濃度検出用センサでは、各電極間に電圧が印加されると、被測定気体中の酸素は、イオン化されて固体電解質内をポンピングされる。

このとき、気体拡散防止部材によって覆われた電極では、通電用電極が多孔質体によって膜状に一体に設けられていて、その一部が気体拡散防止部材から露出して気体拡散制限手段となっているため、酸素を含む気体は、気体拡散防止部材で覆われた部分と露出した部分との境界部の通電用電極を通過し、拡散する。

このとき、気体拡散防止部材の内側の電極へ拡

また、これらのものでは酸素拡散孔や多孔質の固体で拡散制御を行うため、拡散される酸素流量が多く、それに応じて電流値が大きい。さらに上述の水蒸気の分解に伴う拡散制限電流値 I_{L2} を得るために電圧を高くする場合には、さらに電流値が大きくなる。このため、電流による電極の負担が大きくなり、また電流が大きいことからセンサ素子の温度を高くしなければならないため、センサ素子の劣化が早いという問題がある。

本発明は、固体電解質の表面に一対の電極を設けた酸素センサにおいて、簡単な構成によって、製造時のばらつきを少なくでき、拡散制限量を一定にすることができるとともに、さらに長寿命の酸素センサを提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、多孔質体からなる膜状の一対の電極が、酸素イオン導電性を有する固体電解質の表面に密着して設けられ、前記電極間に電圧が印加される気体濃度検出用センサにおいて、前記電極の一方は、該電極と一体に設けられた通電用電極を

散される気体量は、気体拡散防止部材で覆われている通電用電極の長さおよび境界部の厚みと幅とによって決まる断面積に応じて制限され、通電用電極は膜状であるため、気体拡散防止部材の内側へ拡散する気体量は少なくなる。

また、各電極は、必要に応じて、固体電解質の同一面に間隔をおいて設けられたり、固体電解質の対抗する面にそれぞれ分離して設けたりすることができる。

〔発明の効果〕

本発明では、気体拡散防止部材の内側へ拡散する気体量は、気体拡散防止部材で覆われている通電用電極の長さおよび境界部の厚みと幅とによって決まり、電極は白金ペースト等によって設けられる多孔質による膜状であるため、通電用電極に対して、気体拡散防止部材で覆われる部分の長さや、境界部の幅および厚みを、簡単に一定にすることができる。従って、再現性がよく、量産してもばらつきが少ない。

また気体は通電用電極のみから拡散され、通電

用電極は膜状であるため、拡散される気体量を少なくできる。従って、負荷電流を少なくできるため、固体電解質と各電極との界面の劣化が少なくなる。さらに、拡散制限されるときの拡散気体量も少なくできるため、拡散制限電流値が少なくなる。このため、湿度を検出するために、被測定気体中の水蒸気の分解によって再び拡散制限を受ける際の拡散制限電流値 I_{L2} が得られるまで印加電圧を高くしても、拡散制限電流値 I_{L2} は従来のように多くはならない。

従って、各電極の負担が従来のものと比較して大幅に減少し、また、拡散制限電流値が少ないため、固体電解質の温度を下げ、酸素イオン導電率を低くして使用でき、固体電解質の劣化、電流増加によるブラッキング（組織破壊）が起こり難く、長寿命の酸素濃度検出用センサとすることができる。

また、通電用電極を各電極と一体に設けることができ、他の通電部材が不要になるため、製造工程が簡単になる。

5×7mm四方で厚み0.3mmのものを使用している。

酸素イオン導電板11の一方の面には、陽電極12および陰電極13が間隔をおいて形成される。各電極12、13は、酸素イオン導電板11上に白金ペーストを印刷し、酸素イオン導電板11と同時に1500℃で焼成された多孔質をなす白金電極で、陽電極12および陰電極13は、それぞれ電極部12a、13aと通電用の接続部12b、13bとからなる。

陰電極13側の酸素イオン導電板11上には、アルミナ粉にガラスを混ぜたペーストを塗布したアルミナ多孔質層14が陰電極13の電極部13aと接続部13bの一部のみを覆うようにして設けられ、さらにアルミナ多孔質層14は、陰電極13の電極部13aへ被測定気体が触れないようにするためにガラスを塗布したグレーズ層15によって電極部13aおよび接続部13bの一部とともに覆われ、アルミナ多孔質層14およびグレーズ層15は850℃～900℃で酸素イオン導

第2の発明では、固体電解質の同一面にプリントによって各電極が設けられ、また気体拡散防止部材を設けるに当たっても簡単になるため、製造工程が大幅に簡略化される。

第3の発明では、固体電解質には各電極が設けられる程度の大きさが確保されればよいので、第2の発明に比べて小型にすることができる。

[実施例]

次に本発明を実施例に基づいて説明する。

第2図は、本発明にかかる気体濃度検出用センサとしての酸素センサ1の第1実施例を示す。

酸素センサ1は、センサ素子10とセラミックヒータ20とからなる。

センサ素子10は、酸素イオン導電板11、陽電極12、陰電極13、アルミナ多孔質層14、グレーズ層15からなる。

酸素イオン導電板11は、酸化ジルコニウムに安定化剤として酸化イットリウムを添加固溶させた固体電解質としての安定化ジルコニア製の板である。本実施例では、酸素イオン導電板11は、

電板11に焼付けられている。

従って、第1図に示すとおり、陰電極13の電極部13aは被測定気体と隔離され、陰電極13の接続部13bはグレーズ層15から露出するため、グレーズ層15の端部15aと酸素イオン導電板11との間の接続部13bでは、各電極12、13に電圧が印加されたとき、酸素拡散量および水蒸気拡散量を制御するための気体拡散制御体を兼用することになる。

ここでは各電極12、13は、厚み t を20 μ mとし、各電極部12a、13aは、一边を2.5mmとする正方形とした。

また、接続部13bでは、第3図に示すとおり、幅 W を1mmとし、グレーズ層15によって覆われる長さ l を2mmとした。

ここで、電極部12a、13aの面積を S 、接続部13bの幅 W と厚み t との積によって与えられる断面積を s とすると、電極部13aへの酸素の拡散量は、断面積 s に比例し、長さ l に反比例する。

これらの値に基づいて、限界電流値を得る実用上特に有効な陰電極13の電極部13aの面積Sに対する気体拡散電極としての接続部13bとの比Rの範囲を求めると、

$$R = s/l / S = 1 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3}$$

であり、本実施例では、 $s = 0.02$ 、 $l = 2$ 、 $S = 6.25$ であることから、この比Rの値は、 $R = 1.6 \times 10^{-3}$ であった。

センサ素子10は、セラミックヒータ20にガラスを塗布して約800℃で焼付装着される。

セラミックヒータ20は、第4図に示すとおり、アルミナ(Al_2O_3)96%のグリーンシート20A面に、ヒータパターン20aを形成するようにタングステン(W)からなる金属ペーストを印刷し、さらに同種のグリーンシート20Bを被覆して焼成した板状のヒータで、セラミックヒータ20内のヒータパターン20aの両端は、導体パターン20b、20cによって、セラミックヒータ20の表面20dの電極21、22とそれぞれ接続されている。

第3図に示すとおり、各センサ電極27、28間に電圧可変式の電源Eから電圧が印加される湿度測定装置Aのセンサ部として用いられ、印加電圧と電流値がそれぞれ測定される。またこのとき、セラミックヒータ20は通電されて、センサ素子10を300℃～700℃に維持する。

以下、酸素センサ1の作用を説明する。

酸素センサ1が被測定気体中に配され、陽電極12、陰電極13間に電圧が印加されると、グレース層15で覆われた電極部13a内の酸素はイオン化されて酸素イオンとなり、印加電圧に応じて陽電極12へポンピングされる。

すると被測定気体中の酸素は、陰電極13の接続部13bからグレース層15で覆われた電極部13a内へ拡散する。

印加電圧を高くすると、印加電圧に応じて電流値が増大し、このとき印加電圧に対する各電極12、13間の電流値は、第5図に示すとおり印加電圧に応じて変化する。

電極部13a内への酸素拡散量は陰電極13の

ここでは、多孔質からなる陰電極13の接続部13bによって気体拡散制限を行うため、セラミックヒータ20のヒータパターン20aは、各電極12、13の電極部12a、13aのみを局所加熱するようにして、接続部13bによるポンピングを防止している。

セラミックヒータ20の中央部には、センサ素子10への加熱効率をよくするために、通気口23が形成され、またセンサ素子10が焼付けられる部分には、表裏を貫通した貫通孔24、25、26がそれぞれ複数列に渡って設けられている。

また、セラミックヒータ20の表面20dには、センサ素子10の各電極12、13への通電のために、酸化ルテニウムのプリントパターンによって各接続部12b、13bと接続されたセンサ電極27、28が設けられている。なお、センサ電極27、28は、パターン形成用ペーストをプリントし、センサ素子10を焼付装着させる際に、同時に焼付けされる。

以上の構成からなる本実施例の酸素センサ1は、

接続部13bで制限され、被測定気体中の酸素濃度に応じて制限されるため、拡散量が制限されるとそれに伴って電流値も制限されて、拡散制限電流値 I_{L1} を示す。

印加電圧が、拡散制限電流値 I_{L1} が得られる電圧値よりさらに高くなると、被測定気体中の水分(水蒸気)の分解に伴う酸素イオンが陽電極12へポンピングされ、このとき水分も陰電極13の接続部13bから電極部13a内へ拡散し、拡散量に応じた電流値が流れる。

印加電圧を高くすると、電流値は水分濃度に応じてさらに増大し、陰電極13の接続部13bで拡散量が制限されると、それに伴って電流値も制限されて拡散制限電流値 I_{L2} を示す。

以上のとおり、本実施例では、酸素および水蒸気は多孔質の陰電極13の接続部13bから電極部13a内へ拡散し、接続部13bはその幅、長さによって拡散量の調整が容易である膜状であるため、センサ素子10は再現性よく形成され、拡散制限量を一定にすることができる。

また、陰電極13は、膜状であるため、拡散量を少なくすることができ、その結果、電流値を全体に少なくすることができる。従って、各電極の負担を少なくするとともに、作動補助のためのヒータの加熱温度を低くすることができる。

さらに、上記のとおり温度測定用を使用する場合のように、印加電圧が高くなる場合でも、各電極の負担が従来に比べて遥かに少なくなる。

この結果、耐久性が向上し、長年に亘って使用可能な、長寿命の酸素センサとすることができる。

また、陰電極では電極部と接続部が一体に設けられるため、通電用に他の導体を設ける必要がない。

上記第1実施例では、温度測定装置を示したが、酸素濃度を測定する場合にも、同様に作用する。

また、上記第1実施例では、アルミナ多孔質膜14を設けたが、接続部13bの幅が1mm程度の場合には、電極間電流が少なく設定され、大きな特性上の変化はないため、特に設ける必要はない。

第6図に本発明の第2実施例を示す。

ここでは、第1実施例におけるグレーズ層15の代わりに酸素拡散を防止する面体17によって陰電極13の電極部13aを覆い、空隙部17aを形成している。

第8図に本発明の第4実施例を示す。

上記の各実施例は、酸素イオン導電板11の一方の面に陽電極12と陰電極13をともに設けたが、第4実施例では、酸素イオン導電板11の両面にそれぞれ陽電極12と陰電極13を設け、陽電極12側をセラミックヒータ20の表面20dにガラス18で覆付けて装着している。

本実施例では、 $s=0.02$ 、 $L=2$ 、 $S=25$ であることから、前述の比Rの値は、 $R=4 \times 10^{-4}$ であった。

4. 図面の簡単な説明

第1図から第3図は本発明の第1実施例を示し、第1図は酸素センサの断面図、第2図は酸素センサの斜視図、第3図は温度測定装置の概略図、第4図は本実施例のセラミックヒータの構成を示す斜視図、第5図は温度測定装置による測定の一例

ここでは、陰電極13のみを覆うことをしないで、酸素イオン導電板11とはほぼ同じ幅を有する覆い板16を密着させて両電極部12、13を覆い、陽電極12の電極部12aに相当する部分には、電極部12aが被測定気体が触れるように、円形の穴16aを形成している。従って、第1実施例と同様に覆い板16の端部16bと酸素イオン導電板11との間の接続部13bが酸素拡散制限を行うための拡散制御体を兼用することになる。

また、覆い板16の幅と酸素イオン導電板11の幅とに大きな差がないため、陰電極13のみを覆うときと比較して、覆い板16で覆うときの位置決め作業が簡単になる。

第6図では円形の穴16aを示したが、穴16aの形は円形に限られず、変形例としては、陰電極13の電極部13aが被測定気体に触れず、陽電極12の電極部12aのみが被測定気体に触れるようになっていれば四角形や他のどんな形でもよい。

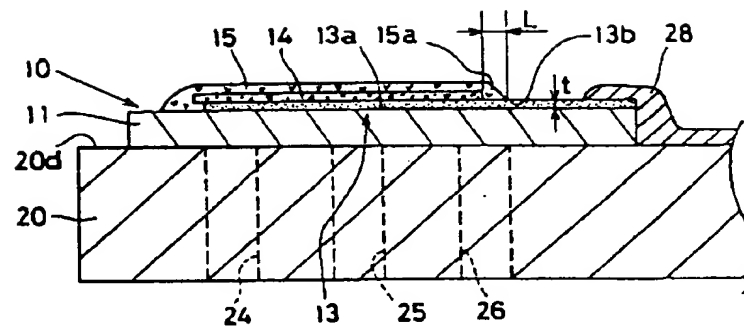
第7図の本発明の第3実施例を示す。

を示す電圧-電流特性図、第6図は本発明の第2実施例を示す酸素センサの斜視図、第7図は本発明の第3実施例を示す酸素センサの断面図、第8図は本発明の第4実施例を示す酸素センサの断面図、第9図および第10図はそれぞれ従来の酸素センサを示す断面図である。

図中、1…酸素センサ(気体濃度検出用センサ)、11…酸素イオン導電板(固体電解質)、12a、13a…電極部(一対の電極)、13b…接続部(通電用電極)、15…グレーズ層(気体拡散防止部材)。

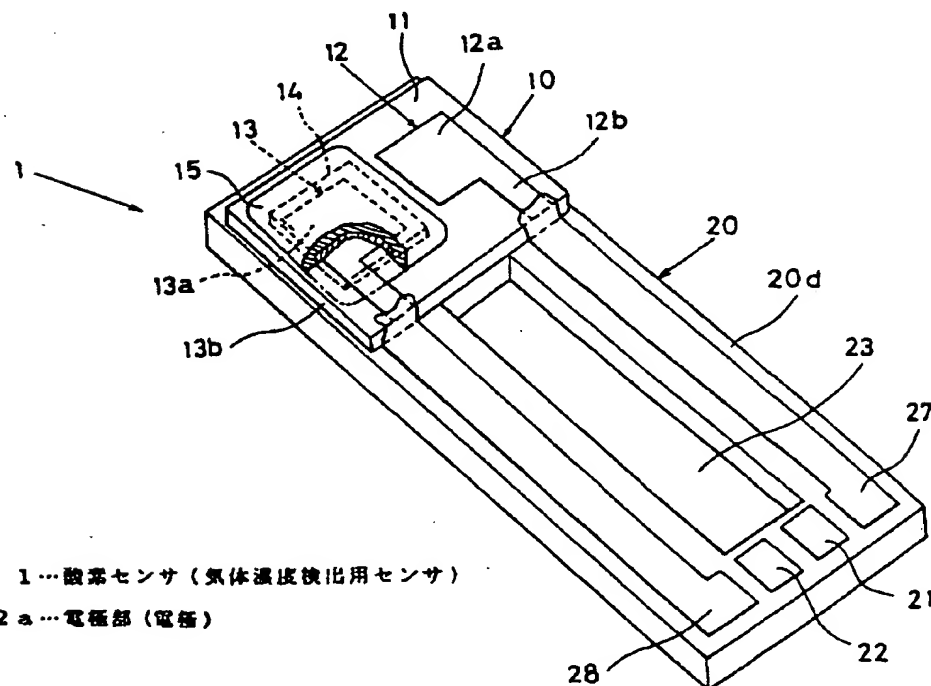
代理人 石 黒 健 二

第 1 圖



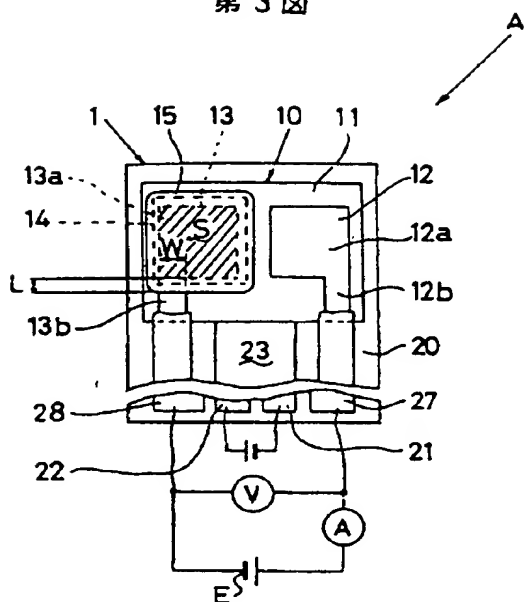
- 1 1…酸素イオン導電板（固体電解質）
- 1 3 a…電極部（電極）
- 1 3 b…接続部（通電用電極）
- 1 5…グレース層（気体拡散防止部材）

第 2 図

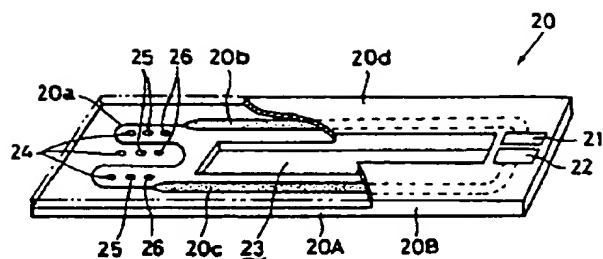


- 1…酸素センサ（気体濃度検出用センサ）
12a…電極部（電極）

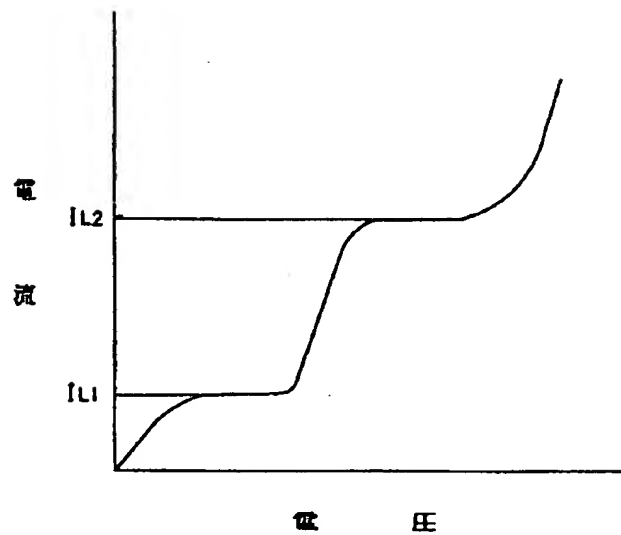
第 3 図



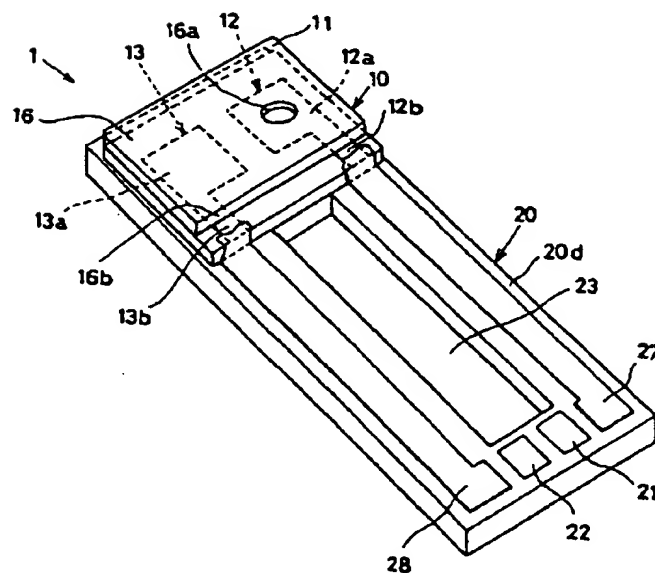
第 4 图



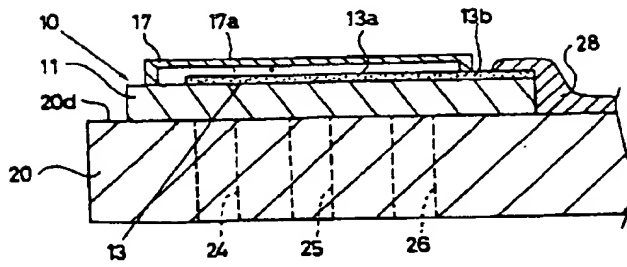
第 5 図



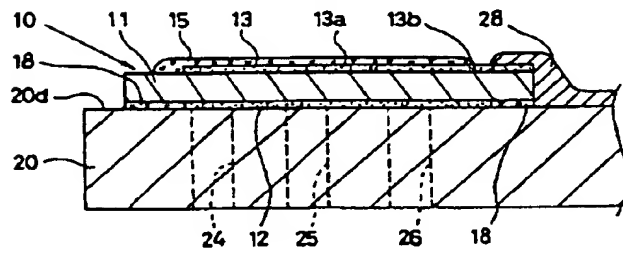
第 6 圖



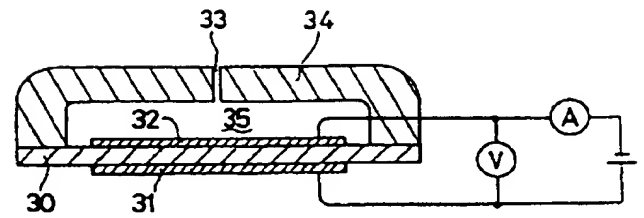
第 7 図



第 8 圖



第 9 図



第10図

